

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-049155

(43)Date of publication of application : 22.02.1994

(51)Int.Cl.

C08G 2/18

B29C 47/40

C08G 65/10

C08G 65/30

(21)Application number : 04-201231

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 28.07.1992

(72)Inventor : MAKABE YOSHIKI
HATSU TOSHIHIRO
YAMAMOTO YOSHIYUKI**(54) PRODUCTION OF OXYMETHYLENE COPOLYMER****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain an oxymethylene copolymer excellent in moldability and hue and also in hydrolysis resistance by polymerizing a mixture of trioxane with a cyclic ether in the presence of a polymerization catalyst, deactivating the catalyst, adding water together with a specified stabilizer to the reaction mixture, and heating the resulting mixture.

CONSTITUTION: A process for producing an oxymethylene copolymer comprising oxymethylene units and other oxyalkylene units by polymerizing a mixture of trioxane with a cyclic ether in the presence of at least one polymerization catalyst selected from the group consisting of boron trifluoride, boron trifluoride hydrate and a coordination compound of boron trifluoride with an organic compound containing an oxygen or sulfur atom. This process comprises deactivating the catalyst after the polymerization, adding 0.001-1.0 pt.wt., per 100 pts.wt. crude polymer, alkaline earth metal salt of a fatty acid, 0.001-1.0 pt.wt. fatty acid amide, 0.001-1.0 pt.wt. antioxidant and 0.1-10 pts.wt. water to the reaction mixture, and heating the resulting mixture to 100-260° C.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49155

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 2/18	NAB	8215-4J		
B 2 9 C 47/40		9349-4F		
C 0 8 G 65/10	NQD	9167-4J		
65/30	NQG	9167-4J		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平4-201231	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成4年(1992)7月28日	(72)発明者	真壁 芳樹 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72)発明者	発 敏博 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72)発明者	山本 善行 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内

(54)【発明の名称】 オキシメチレンコポリマの製造方法

(57)【要約】

【構成】 トリオキサンと環状エーテルとを触媒の存在下で重合させてオキシメチレンコポリマを製造するに際して、重合終了後に触媒を失活した後、粗ポリマに

(A) 脂肪酸のアルカリ土類金属塩、(B) 脂肪酸アミド、(C) 酸化防止剤、(D) 水を添加し、100~260℃で加熱することを特徴とするオキシメチレンコポリマを製造する方法。

【効果】 本発明により得られたオキシメチレンコポリマは成形性、色調及び耐加水分解性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリオキサンと環状エーテルとの混合物を三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素水和物および三フッ化ホウ素と酸素原子またはイオウ原子を含む有機化合物との配位化合物から成る群から選ばれる少なくとも一種の重合触媒の存在下で重合させてオキシメチレン単位と他のオキシアルキレン単位を含むオキシメチレンコポリマを製造するに際して、重合終了後に重合触媒を失活させた後、粗ポリマ100重量部に対して

(A) 脂肪酸のアルカリ土類金属塩0.001~1.0重量部

(B) 脂肪酸アミド0.001~1.0重量部

(C) 酸化防止剤0.001~1.0重量部

(D) 水0.1~10重量部

を添加し、100~260℃の温度範囲で加熱することを特徴とするオキシメチレンコポリマの製造方法。

【請求項2】 重合終了後にヒンダードアミン化合物を添加して重合触媒を失活させることを特徴とする請求項1記載のオキシメチレンコポリマの製造方法。

【請求項3】 重合終了後に三価の有機リン化合物を添加して重合触媒を失活させることを特徴とする請求項1記載のオキシメチレンコポリマの製造方法。

【請求項4】 脂肪酸のアルカリ土類金属塩がステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウムから選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項1記載のオキシメチレンコポリマの製造方法。

【請求項5】 脂肪酸アミドがエチレンビスステアリン酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミドから選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項1記載のオキシメチレンコポリマの製造方法。

【請求項6】 酸化防止剤が分子量400以上のヒンダードフェノール系化合物であることを特徴とする請求項1記載のオキシメチレンコポリマの製造方法。

【請求項7】 (A)~(D)の化合物のほか、(E)熱安定剤0.001~1.0重量部を添加することを特徴とする請求項1記載のオキシメチレンコポリマの製造方法。

【請求項8】 熱安定剤がメラミンまたはナイロン6/66/610/612四元共重合体であることを特徴とする請求項6記載のオキシメチレンコポリマの製造方法。

【請求項9】 粗ポリマ100重量部に対して

(A) 脂肪酸のアルカリ土類金属塩0.001~1.0重量部

(B) 脂肪酸アミド0.001~1.0重量部

(C) 酸化防止剤0.001~1.0重量部

(D) 水0.1~10重量部

を添加し、混合機を用いてポリマの融点以下の温度にて

混合した後、100~260℃の温度範囲で加熱することを特徴とする請求項1記載のオキシメチレンコポリマの製造方法。

【請求項10】 粗ポリマ100重量部に対して

(A) 脂肪酸のアルカリ土類金属塩0.001~1.0重量部

(B) 脂肪酸アミド0.001~1.0重量部

(C) 酸化防止剤0.001~1.0重量部

(D) 水0.1~10重量部

を添加し、混合機を用いて混合した後、ベント付二軸押出機を用いて170~260℃の温度範囲で加熱混練することを特徴とする請求項1記載のオキシメチレンコポリマの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はトリオキサンと環状エーテルとの混合物を触媒の存在下重合させてオキシメチレンコポリマを製造するに際して、重合終了後に重合触媒を失活させた後、脂肪酸のアルカリ土類金属塩、脂肪酸アミド、酸化防止剤と共に、水を添加することにより、成形性に優れ、かつ、色調、耐加水分解性に優れたオキシメチレンコポリマの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】トリオキサンと環状エーテルを重合触媒存在下重合させ、オキシメチレンコポリマを得る方法は公知である。しかし、これにより得られたオキシメチレンコポリマをそのまますぐに成形素材として用いることはできない。実用に供するためには、まず重合触媒を失活し、不安定部分を除去または保護した後、更なる分解を防ぐために安定剤を含有せしめなければならない。このうち触媒失活を怠るとポリマは解重合を起こし著しい分子量低下を引き起こすと共に、刺激臭を有するホルムアルデヒドガスを発生する。一方、不安定部分の除去または保護が不十分の場合は、これ自身が刺激臭を有するホルムアルデヒドガスとして放出されるばかりでなく、ホルムアルデヒドが酸化されギ酸となり、これがポリマの主鎖を分解し解重合を引き起こし、著しい分子量低下と共に激しくホルムアルデヒドガスを発生する。また、安定剤の含有が不十分の場合には酸化分解などで一度でもポリマの一部が分解するとそれにより発生したホルムアルデヒドの酸化により生成するギ酸により連鎖的に分解し、多量のホルムアルデヒドガスを発生する。従って、実用に供されるオキシメチレンコポリマの安定性を全うするには、触媒失活を行い、不安定部分を完全に除去すると共に、発生するホルムアルデヒドを捕捉する安定剤及び酸化を防止する安定剤の添加が必要である（特開平1-153711号）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これまでに実用に供されているオキシメチレンコポリマは、こ

のうちのどれかが不十分であるために、熔融成形時に分解を起こし、刺激臭により成形時の環境を悪化させたり、発生したホルムアルデヒドガスが金型に付着オリゴマ化したと考えるモールドデポジットにより頻繁な金型洗浄を余儀なくされたり、あるいは、成形品の熱安定性が低く実使用時の優れた耐熱性が得られなかったりした。特に不安定部分の除去または保護と安定剤の添加はこれまで多くの方法が提案されているがどれも不十分であり、オキシメチレンコポリマの成形の際には刺激臭がすることが当然であり、また、金型には発生するホルムアルデヒドガスを逃がすためのガス抜きを設け、更に一定間隔で金型を洗浄することが常識となってしまう。また、多種多量の安定剤を添加することによりこれらの分解を抑制することが試みられたが、オキシメチレンコポリマの色調の悪化を免れることはできなかった。

【0004】本発明の目的は、オキシメチレンコポリマの安定化を十分に行うことにより成形時のホルムアルデヒドガス及びモールドデポジットが皆無であることなど、成形性に優れ、かつ色調にも優れたオキシメチレンコポリマを得る方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、重合終了後に触媒失活した後、脂肪酸のアルカリ土類金属塩、脂肪酸アミド、酸化防止剤と共に水を添加することにより、成形性、色調に優れ、かつ耐加水分解性にも優れた特徴を有するオキシメチレンコポリマが得られることを見だし、本発明に到達した。

【0006】即ち、本発明は、トリオキサンと環状エーテルとの混合物を三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素水和物および三フッ化ホウ素と酸素原子またはイオウ原子を含む有機化合物との配位化合物から成る群から選ばれる少なくとも一種の重合触媒の存在下で重合させてオキシメチレン単位と他のオキシアルキレン単位を含むオキシメチレンコポリマを製造するに際して、重合終了後に重合触媒を失活させた後、粗ポリマ100重量部に対して

(A) 脂肪酸のアルカリ土類金属塩0.001~1.0重量部

(B) 脂肪酸アミド0.001~1.0重量部

(C) 酸化防止剤0.001~1.0重量部

(D) 水0.1~10重量部

を添加し、100~260℃の温度範囲で加熱することとを特徴とするオキシメチレンコポリマの製造方法である。

【0007】本発明で使用される環状エーテルの中で好ましい化合物としてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,3-ジオキセパン、1,3,6-トリオキソカン、エピクロロヒドリン、フェニルグリシジルエーテルなどが挙げられるが、特に、エチレンオキシド、1,3-ジ

オキソラン、1,3-ジオキセパンが好ましい。共重合量はオキシメチレン単位に対して0.1~10モル%の範囲が好ましく、特に好ましくは0.2~6モル%の範囲である。0.1モル%以下では得られたポリマの熱安定性が低く、また、10モル%以上では機械的強度や成形性が悪くなるので好ましくない。

【0008】本発明の重合触媒は、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素水和物および三フッ化ホウ素と酸素原子またはイオウ原子を含む有機化合物との配位化合物から成る群から選ばれる一種以上の化合物が、ガス状、液状または適当な有機溶剤の溶液として使用される。

【0009】これらの触媒の中で、特に三フッ化ホウ素の配位化合物が好ましく、とりわけ、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素・ジブチルエーテラートが好ましく使用される。

【0010】重合触媒の添加量はトリオキサン100重量部に対して0.001~0.1重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.005~0.05重量部の範囲である。

【0011】トリオキサンと環状エーテルを重合させる装置は種々のものが知られているが、本発明の重合は、特に装置により限定されるものではなく、塊状重合やシクロヘキサンのような有機溶媒の存在下で行う重合反応にも適用できる。

【0012】塊状重合においては、重合時の急激な固化や発熱が生じるため、強力な攪拌能力を有し、かつ反応温度が制御できる装置が好ましく使用される。

【0013】このような性能を有する本発明の塊状重合装置としては、シグマ型攪拌翼を有するニーダー、反応帯域として円筒バレルを用い、そのバレルの中に同軸かつ多数の中断した山を有するスクリュウを備え、この中断部とバレル内面に突出した歯とが噛み合うように作動する混合機、加熱または冷却用のジャケットを有する長いケースに一对の互いに噛み合うような平行スクリュウを持つ通常のスクリュウ押出機、二本の水平攪拌軸に多数のバドルを有し、該軸を同時に同方向に回転した際に、互いに相手のバドル面及びケース内面との間にわずかなクリアランスを保って回転するセルフクリーニング型混合機などを挙げることができる。

【0014】また、塊状重合においては、重合反応初期に急速に固化するため、強力な攪拌能力が必要であるが、一旦粉碎されてしまえば、あとは大きな攪拌能力を必要としないため、塊状重合工程を二段階に分けても良い。

【0015】塊状重合反応温度は30~120℃の範囲が好ましく、特に60~90℃の範囲が好ましい。

【0016】重合初期においては、反応熱や固化することによる摩擦熱のために重合反応装置内の温度が上昇しがちであるので、ジャケットに冷却水を通すなどして反応温度をコントロールすることが望ましい。

【0017】本発明では触媒が失活されていることが重要であるが、その方法は如何なる方法であってもかまわない。例えば、重合後の粗ポリマを大量のトリエチルアミンや炭酸ナトリウムなどの塩基性化合物の水溶液と接触させることにより触媒失活させる方法が古くから知られている。この方法は、微量の塩基性化合物が残っていた場合オキシメチレンコポリマを着色させるため好ましくないが、十分な時間をかけ、失活後の洗浄も完全に行うことにより、本発明に十分な重合触媒を失活した粗ポリマを得ることが出来る。

【0018】本発明の好ましい触媒を失活させる方法としては、重合終了後にヒンダードアミン化合物または三価の有機リン化合物を添加する方法が挙げられる。この中でヒンダードアミン化合物を添加して触媒を失活させる方法が特に好ましい。

【0019】本発明で用いる触媒を失活させ、重合反応を停止する代表的なヒンダードアミン化合物としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)セバケート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)エステル、ポリ〔(6-(1, 1, 3, 3-テトラメチレンブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)〕

〔(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)イミノ〕、1, 2, 2, 6, 6, 6-ペンタメチルビペリジン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン重縮合物、およびN, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4-ビス〔N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)アミノ〕-1, 3, 5-トリアジン縮合物が挙げられ、特にビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン重縮合物、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4-ビス〔N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)アミノ〕-1, 3, 5-トリアジン縮合物が好ましい。添加量はオキシメチレンコポリマ100重量部に対して0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部である。0.001重量部より少ないと、オキシメチレンコポリマの成形性や耐加水分解性の改良効果がなく、また5重量部より多いと、ブリード現象を示したり、機械物性を低下させるので好ましくない。また、ヒンダードアミン化合物はそのまま添加しても、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサ

ンなどの有機溶媒に溶解させて添加してもかまわない。

【0020】本発明で使用する脂肪酸のアルカリ土類金属塩としては、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラギン酸、ヘプタデシル酸、ベヘニン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、モンタン酸、ダイマー酸などのマグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩が挙げられるが、中でも、ラウリン酸マグネシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ベヘニン酸マグネシウム、ベヘニン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムが好ましく使用できる。

【0021】脂肪酸のアルカリ土類金属塩の添加量は粗ポリマ100重量部に対して0.001~1.0重量部、特に0.01~0.5重量部の範囲が好適であり、0.001重量部より少ないとオキシメチレンコポリマの成形性や耐加水分解性の向上効果が見られず、また、1.0重量部より多いとブリードアウトや機械物性の低下がみられるので好ましくない。

【0022】本発明で使用する脂肪酸アミドとしては、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミドなどが挙げられる。この中で、特にエチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドが好ましい。

【0023】脂肪酸アミドの添加量は粗ポリマ100重量部に対して0.001~1.0重量部、特に0.01~0.5重量部の範囲が好適であり、0.001重量部より少ないとオキシメチレンコポリマの成形性の向上効果が見られず、また、1.0重量部より多いとブリードアウトや着色、機械物性の低下がみられるので好ましくない。

【0024】本発明で使用する酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤やアミン系酸化防止剤などが挙げられるが、ブリード現象や耐熱安定性の観点からこの中で特に分子量400以上のヒンダードフェノール系化合物が好適である。具体例としては、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2, 2-チオジエチレンビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、N, N'-ヘキサメチレンビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド〕、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス

(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2, 4-ビス(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリン)-1, 3, 5-トリアジン、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニル-アクリレート、3, 9-ビス[2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンなどが挙げられる。中でもトリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N, N'-ヘキサメチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]の使用が好ましい。

【0025】酸化防止剤の添加量はオキシメチレンコポリマに対して0.001~1.0重量部、特に0.1~0.7重量部の範囲が好ましい。添加量が0.001重量部より少ないとオキシメチレンコポリマの成形性や耐加水分解性の改良効果が十分でなく、また1.0重量部より多いとブリード現象や機械物性の低下が見られ好ましくない。

【0026】本発明で使用する水の添加量はオキシメチレンコポリマ100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部であり、さらに好ましくは1.0~3重量部である。0.1重量部より少ないと、オキシメチレンコポリマの本発明の目的とする改良効果が少なく、また10重量部より多くてもそれ以上の改良効果は望めず、逆に次加熱工程での昇温に時間がかかるなどの不具合を生じてしまう。

【0027】また、本発明のオキシメチレンコポリマには他の熱安定剤を添加・配合すると熱安定性がより一層向上する場合がある。そのような化合物としては、ウレタン化合物、ビリジン誘導体、ピロリドン誘導体、尿素誘導体、トリアジン誘導体、ヒドラジン誘導体、アミジン化合物、ポリアミド及びポリアミド共重合体、ポリア

クリルアミド及びポリアクリルアミド共重合体、エチレン/ビニルアルコール共重合体などが挙げられ、具体的には、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、N-メチロールメラミン、N, N'-ジメチロールメラミン、N, N', N'-トリメチロールメラミン、ジシアンジアミド、ナイロン6、ナイロン6/12共重合体、ナイロン6/66/610三元共重合体、ナイロン6/66/610/12四元共重合体、ポリアクリルアミド等が好ましい。これらの熱安定剤の添加量はオキシメチレンコポリマ100重量部に対して通常、

0.001~1.0重量部、好ましくは0.01~0.5重量部である。0.001重量部より少ないと添加効果が現われず、また、1.0重量部より多いと着色やブリード現象がみられるので好ましくない。

【0028】また、本発明の組成物には本発明の効果を損なわない範囲で炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、酸化チタン、酸化珪素、マイカ粉末、ガラスビーズのような充填剤、炭素繊維、ガラス繊維、セラミック繊維、アラミド繊維、チタン酸カリ繊維のような補強剤、着色剤(顔料、染料)、核剤、可塑剤、ポリエチレンワックスのような離型剤、カーボンブラックのような導電剤、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物のような光安定剤、粘着剤、滑剤、耐加水分解改良剤、接着助剤などの添加剤を任意に含有させることができる。

【0029】また本発明において、安定剤と共に水を添加して加熱する際の温度は100℃~260℃、好ましくは170℃~260℃の範囲が好ましい。

【0030】以下実施例を挙げて説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0031】

【実施例】以下実施例によって本発明を説明する。なお、実施例中の%及び部はすべて重量基準である。

【0032】また、実施例及び比較例中に示されるMI値、加熱分解率Kx、成形、色調、成形時のホルムアルデヒド臭気、低モールドデポジット性、機械物性、耐加水分解性は次のようにして測定した。

【0033】MI値：80℃の熱風オーブン中で3時間乾燥したペレットを用い、ASTMD-1238法に従って、温度190℃、荷重2160グラムで測定した。

【0034】加熱分解率K246：K246は、246℃で一定時間放置したときの分解率を意味し、熱天秤装置を使用して、約15mgのサンプルを、窒素250ml/分気流下、246℃、40分間放置し、下記式で求めた。

【0035】 $Kx = (W0 - W1) \times 100 / W0$

ここで、W0は加熱前のサンプル重量、W1は加熱後のサンプル重量を意味する。なお、熱天秤装置は、セイコー電子(株)製TG/DTA200を使用した。

【0036】・成形：40 t o nの型締圧を有する射出成形機を用いて、シリンダ温度240℃、金型温度30℃、成形サイクル10秒に設定して、ASTM1号ダンベル試験片を射出成形した。

【0037】・色調：スガ試験機製SMカラーコンビューターSM-3により、上記ASTM1号ダンベルを3枚重ねてそのYI値を測定した。

【0038】・成形時のホルムアルデヒド臭気：上記成形において、300ショット成形時に成形機ホッパー内のホルムアルデヒド濃度を測定した(ppm)。

【0039】低モールドデポジット性：上記成形において、5000ショット成形時に金型のキャビティ面の付着物の発生状況を観察した：

○：全く発生していない

△：僅かに発生している

×：明確に発生している

【0040】・機械物性：上記射出成形で得られたASTM1号ダンベル試験片を用い、ASTM D-638法に準じて引張強度を測定した。

【0041】・耐加水分解性：ASTM D638に規定されている1号ダンベルを純水を満たした耐圧容器に入れ、熱風オープン中120℃雰囲気下で加熱し、20日後にダンベルを取り出し、上記と同じ方法で引張試験を行った。初期の値との比較により強度保持率を求めた(%)。

【0042】実施例1～10および比較例1～7では、下記の方法で製造したオキシメチレン粗ポリマ(POM-1)を使用した。

【0043】

・オキシメチレン粗ポリマ(POM-1)の製造
2軸の押出機型重合機(100mmφ、シリンダー長(L)/シリンダー径(D)=10)にトリオキサン

(30kg/h)、1,3-ジオキソラン(1200g/h)、またトリオキサンに対して130ppmの三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート(2.25%ベンゼン溶液)、750ppmのメチラールをそれぞれ供給し、連続重合を行なった。重合は外部ジャケット温度を45℃にコントロールし、回転数は60rpmで行った。分子量調節剤としてのメチラールは、トリオキサン中に溶解した。又、1,3-ジオキソランと触媒溶液は、ニードルへ供給する直前に予備混合されるように予備混合ゾーンを設けた。重合体は白色微粉末として27.3kg/hで得られた。

【0044】実施例1～10、比較例1～7

オキシメチレン粗ポリマ(POM-1)1kgに対して、ヒンダードアミン化合物を15～20%のベンゼン溶液として表1、2に示した割合で添加し、ヘンシェルミキサー中で3分間攪拌して触媒失活を行った。これに表1、2に示した脂肪酸のアルカリ土類金属塩、脂肪酸アミド、酸化防止剤と共に水を添加し、更にヘンシェルミキサー中で1分間混合した。この混合物を池貝鉄工所製ベント付2軸45mmφ押出機を用いて温度240℃、ベント部の真空度10mmHgで溶融押出混練した。得られたポリマはストランドとして押出され、カットによってベレタイズされた。このベレットを熱風循環オープン中、80℃で3時間乾燥したのち、MI値、加熱分解率Kxの測定、成形を行い、機械物性を測定した。また、この成形時にホルムアルデヒド臭気の測定と、低モールドデポジット性の評価を行った。更にこの成形品を用いて耐加水分解性試験を行った。これらの結果を表3、4にまとめた。

【0045】

【表1】

【表1】

実施例	ヒンダードアミン化合物		脂肪酸のアルカリ土類金属塩		脂肪酸アミド		酸化防止剤		水添加量		熱安定剤	
	種類	添加量 重量部	種類	添加量 重量部	種類	添加量 重量部	種類	添加量 重量部	種類	添加量 重量部	種類	添加量 重量部
1	HA-1	0.25	MS-1	0.15	AM-1	0.1	AO-1	0.5	HS-1	1.5	HS-1	0.1
2	HA-1	0.2	MS-2	0.1	AM-1	0.1	AO-1	0.3	HS-1	1.5	HS-1	0.1
3	HA-1	0.2	MS-1	0.1	AM-1	0.05	AO-2	0.3	HS-2	1.5	HS-2	0.1
4	HA-2	0.2	MS-3	0.1	AM-2	0.1	AO-3	0.3	HS-3	1.5	HS-3	0.1
5	HA-2	0.2	MS-4	0.15	AM-3	0.1	AO-1	0.3	HS-2	1.5	HS-2	0.1
6	HA-4	0.25	MS-1	0.15	AM-1	0.1	AO-1	0.5	HS-1	1.5	HS-1	0.1
7	HA-1	0.25	MS-1	0.15	AM-1	0.1	AO-1	0.5	HS-1	0.5	HS-1	0.1
8	HA-1	0.25	MS-1	0.15	AM-1	0.1	AO-1	0.5	HS-1	3.0	HS-1	0.1
9	HA-1	0.2	MS-1	0.15	AM-3	0.1	AO-1	0.3	HS-1	1.5	HS-1	0.1
10	HA-1	0.2	MS-1	0.15	AM-2	0.1	AO-3	0.3	HS-2	1.5	HS-2	0.1

【表2】

比較例	ヒンダードアミン化合物		脂肪酸のアルカリ土類金属塩		脂肪酸アミド		酸化防止剤		水添加量	熱安定剤	
	種類	添加量重量部	種類	添加量重量部	種類	添加量重量部	種類	添加量重量部	重量部	種類	添加量重量部
1	—	0.25	MS-1	0.15	AM-2	0.1	AO-1	0.5	1.5	HS-1	0.1
2	HA-1	0.2	—	—	AM-2	0.1	AO-1	0.5	1.5	HS-1	0.1
3	HA-1	0.2	MS-1	0.15	—	—	AO-1	0.5	1.5	HS-1	0.1
4	HA-1	0.2	MS-1	0.15	AM-2	0.1	—	—	1.5	HS-1	0.1
5	HA-1	0.2	MS-1	0.15	AM-2	0.1	AO-1	0.5	—	HS-1	0.1
6	HA-1	0.25	MS-5	0.05	AM-2	0.1	AO-1	0.5	1.5	HS-1	0.1
7	HA-1	0.25	MS-6	0.1	AM-1	0.1	AO-1	0.5	1.5	HS-1	0.1

【0047】HA-1：“サノール”LS765〔三共（株）製、ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ビペリジニル）セバケート〕

HA-2：“チヌビン”622LD〔チバガイギー社製、コハク酸ジメチル-1-（2-ヒドロキシエチル）-4-ヒドロキシ-2，2，6，6-テトラメチルビペリジン重縮合物〕

HA-3：“キマソープ”119FL〔チバガイギー社製、N，N'-ビス（3-アミノプロピル）エチレンジアミン-2，4-ビス〔N-ブチル-N-（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ビペリジニル）アミノ〕-6-クロロ-1，3，5-トリアジン縮合物〕

HA-4：“サノール”LS770〔三共（株）製、ビ

ス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ビペリジニル）セバケート〕

【0048】

MS-1：12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム

MS-2：ステアリン酸カルシウム

MS-3：ステアリン酸マグネシウム

MS-4：12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム

MS-5：炭酸ナトリウム

MS-6：水酸化カルシウム

【0049】

AM-1：エチレンビスステアリン酸アミド

AM-2：メチレンビスステアリン酸アミド

AM-3：エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン

酸アミド

【0050】AO-1: “イルガノックス” 245 (チバガイギー社製、(トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート])

AO-2: “イルガノックス” 1010 (チバガイギー社製、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート])

AO-3: “イルガノックス” 259 (チバガイギー社*10

【表3】

実施例	MI値 g/10分	K248 %	YI値	成形時の ホルムアル デヒド 臭気 ppm	低モールド デボジ ット性	機械物性		耐加水 分解性 引張強度 保持率 %
						引張 強度 MPa	破断 伸び %	
1	7.8	0.10	-2.4	<1	○	58	78	97
2	8.2	0.12	-1.2	<1	○	58	68	97
3	7.8	0.11	-3.5	<1	○	58	78	95
4	8.3	0.12	-1.9	2	○	58	82	93
5	7.9	0.10	-3.7	<1	○	58	83	95
6	7.8	0.14	-2.9	4	○	58	87	83
7	7.9	0.12	-2.6	1	○	58	77	89
8	7.7	0.10	-2.5	<1	○	58	88	97
9	7.7	0.08	-3.2	<1	○	58	72	97
10	7.7	0.09	-3.4	<1	○	58	78	97

【0053】

※ ※ 【表4】

【表4】

比較例	MI値 g/10分	K248 %	YI値	成形時の ホルムアル デヒド 臭気 ppm	低モールド デボジ ット性	機械物性		耐加水 分解性 引張強度 保持率 %
						引張 強度 MPa	破断 伸び %	
1	10.5	0.32	-0.9	35	×	58	79	20
2	12.5	0.35	-3.1	>100	×	58	77	0
3	9.4	0.2	-3.7	40	×	58	81	34
4	10.3	0.38	-3.3	30	×	59	63	37
5	11.7	0.29	-1.0	>100	×	58	58	55
6	7.9	0.11	4.2	3	○	58	53	5
7	8.4	0.17	1.3	15	△	58	47	0

【0054】表3、4より明らかなように本発明の製造方法によって得られたオキシメチレンコポリマが熱安定性に優れていることから成形性、色調、さらには耐加水分解性に優れていることがわかる。

【0055】

*製、1,6-ヘキサジオール-ビス[3-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート])

【0051】HS-1: ポリアミド6/66/610/12四元共重合体

HS-2: メラミン

HS-3: ポリアクリルアミド

【0052】

【表3】

【発明の効果】機械機構部品、電気・電子部品等、幅広い用途に使用されているオキシメチレンコポリマを本発明の方法を用いて製造することにより、高品質かつ高生産性で製造することができる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成13年2月6日(2001.2.6)

【公開番号】特開平6-49155

【公開日】平成6年2月22日(1994.2.22)

【年通号数】公開特許公報6-492

【出願番号】特願平4-201231

【国際特許分類第7版】

C08G 2/18 NAB

B29C 47/40

C08G 65/10 NQD

65/30 NQG

【F1】

C08G 2/18 NAB

B29C 47/40

C08G 65/10 NQD

65/30 NQG

【手続補正書】

【提出日】平成11年6月7日(1999.6.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリオキサンと環状エーテルとの混合物を三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素水和物および三フッ化ホウ素と酸素原子またはイオウ原子を含む有機化合物との配位化合物から成る群から選ばれた少なくとも一種の重合触媒の存在下で重合させてオキシメチレン単位と他のオキシアルキレン単位を含むオキシメチレンポリマを製造するに際して、重合終了後に重合触媒を失活させた後、粗ポリマ100重量部に対して

(A) 脂肪酸のアルカリ土類金属塩0.001~1.0重量部

(B) 脂肪酸アミド0.001~1.0重量部

(C) 酸化防止剤0.001~1.0重量部

(D) 水0.1~10重量部

を添加し、100~260℃の温度範囲で加熱することを特徴とするオキシメチレンポリマの製造方法。

【請求項2】 重合終了後にヒンダードアミン化合物を添加して重合触媒を失活させることを特徴とする請求項1記載のオキシメチレンポリマの製造方法。

【請求項3】 重合終了後に三価の有機リン化合物を添加して重合触媒を失活させることを特徴とする請求項1記載のオキシメチレンポリマの製造方法。

【請求項4】 (A)~(D)の化合物のほかに(E)熱安定剤0.001~1.0重量部を添加することを特

徴とする請求項1記載のオキシメチレンポリマの製造方法。

【請求項5】 熱安定剤がメラミンまたはナイロン6/6.6/610/612四元共重合体であることを特徴とする請求項4記載のオキシメチレンポリマの製造方法。

【請求項6】 粗ポリマ100重量部に対して

(A) 脂肪酸のアルカリ土類金属塩0.001~1.0重量部

(B) 脂肪酸アミド0.001~1.0重量部

(C) 酸化防止剤0.001~1.0重量部

(D) 水0.1~10重量部

を添加し、混合機を用いてポリマの融点以下の温度にて混合した後、100~260℃の温度範囲で加熱することを特徴とする請求項1記載のオキシメチレンポリマの製造方法。

【請求項7】 粗ポリマ100重量部に対して

(A) 脂肪酸のアルカリ土類金属塩0.001~1.0重量部

(B) 脂肪酸アミド0.001~1.0重量部

(C) 酸化防止剤0.001~1.0重量部

(D) 水0.1~10重量部

を添加し、混合機を用いて混合した後、ベント付二軸押出機を用いて170~260℃の温度範囲で加熱混練することを特徴とする請求項1記載のオキシメチレンポリマの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】本発明で使用する脂肪酸のアルカリ土類金属塩としては、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラギン酸、ヘプタデシル酸、ベヘニン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、モンタン酸、ダイマー酸などのマグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩が挙げられるが、中でも、ラウリン酸マグネシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ベヘニン酸マグネシウム、ベヘニン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムが好ましく使用できる。なお、本発明においては、脂肪酸のアルカリ土類金属塩としてステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウムから選ばれる少なくとも一種の化合物を用いることを、本発明における好ましい実施態様の一つとして挙げることを、

施態様の一つとして挙げることを、

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】本発明で使用する脂肪酸アミドとしては、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミドなどが挙げられる。この中で、特にエチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドが好ましい。なお、本発明においては、脂肪酸アミドとして、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドから選ばれる少なくとも一種の化合物を用いることを、本発明における好ましい実施態様の一つとして挙げることを、